

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Numéro de publication:

**0 031 749**  
**A2**

12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 80401773.9

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 K 3/14, C 01 F 17/00**

22 Date de dépôt: 10.12.80

30 Priorité: 27.12.79 FR 7931742

71 Demandeur: **RHONE-POULENC INDUSTRIES**,  
22, avenue Montaigne, F-75008 Paris (FR)

43 Date de publication de la demande: 08.07.81  
Bulletin 81/27

72 Inventeur: **Khaladji, Jean**, 86, rue Vieille du Temple,  
F-75003 Paris (FR)  
Inventeur: **Peltier, Marcel**, 273, avenue Carnot,  
F-17000 La Rochelle (FR)

84 Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI**  
**NL SE**

74 Mandataire: **Savina, Jacques et al, RHONE POULENC**  
**Service Brevets Chimie et Polymères B.P. 753,**  
**F-75360 Paris Cedex 08 (FR)**

54 Procédé de fabrication de compositions de polissage.

57 La présente invention concerne un procédé de fabrication de compositions de polissage.

Le procédé est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

a) on mélange simultanément, en continu, une solution de sel de cérium, une solution basique et une solution d'au moins un acide et/ou un sel dont le ou les anions sont susceptibles de former des composés insolubles de terres rares, le nombre d'équivalents basiques mis en œuvre étant supérieur ou égal au nombre d'équivalents cérium et le pH du milieu réactionnel étant supérieur à environ 6;

b) on filtre le précipité obtenu;

c) on le sèche;

d) on le calcine.

Les compositions de polissage selon l'invention sont utilisables pour polir le verre ou les matières du même genre.

**EP 0 031 749 A2**

PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSITIONS DE POLISSAGE.

5        La présente invention concerne un procédé de fabrication de compositions de polissage, les compositions obtenues et leurs applications au polissage du verre ou des matières du même genre. Elle a plus particulièrement trait à un procédé continu de fabrication de compositions de polissage à base de terres rares.

10        Parmi les compositions de polissage utilisées actuellement dans l'industrie du verre, celles à base de terres rares, et, en particulier, de cérium s'avèrent généralement les plus performantes. On connaît divers procédés de fabrication de telles compositions. Ainsi, il a été proposé selon la demande de brevet français  
15        n° 2 426 110 de précipiter par l'hydroxyde de sodium une solution aqueuse de sulfate de terres rares en présence de molochite, de filtrer, laver, sécher et calciner le produit résultant pour obtenir la composition de polissage désirée. Un tel procédé ne permet pas d'obtenir des compositions de polissage présentant une efficacité  
20        entièrement satisfaisante en raison notamment de l'hétérogénéité, de la structure non définie et de la non reproductibilité des produits obtenus. Ces inconvénients, proviennent, notamment, des conditions opératoires du procédé selon lesquelles la concentration des réactifs évolue au cours de la réaction et ne permet  
25        pas d'obtenir des produits définis de façon reproductible ; ils proviennent également de l'existence de composés étrangers (molochite) et de la présence de sulfates dont la précipitation par l'hydroxyde de sodium donne des mélanges de produits complexes tels que les sulfates doubles, hydroxysulfates et hydroxydes dont la  
30        quantité et la nature peuvent varier au cours de la réaction.

Il a également été proposé (Chemical Abstracts 80, 51688, 1974) de fabriquer des compositions de polissage à base de cérium en précipitant de l'hydroxyde cérique par de l'ammoniaque sur une solution de nitrate de terre rare dans laquelle le cérium a été préalablement oxydé. Un tel procédé nécessite une étape supplémentaire de  
35        purification par recristallisation par le nitrate céri-ammonique et une reprise de l'oxyde calciné par un acide dilué ; les produits obtenus ne possèdent pas une efficacité polissage satisfaisante. Par ailleurs, de telles compositions ne présentent pas des qualités

d'homogénéité, de structure et de reproductibilité satisfaisantes.

5 La demanderesse a découvert un procédé qui permet de remédier aux inconvénients précités et qui permet notamment de fabriquer des compositions de polissage directement utilisables, présentant une efficacité et des qualités considérablement améliorées par rapport aux compositions de polissage décrites dans l'art antérieur.

10 La présente invention concerne en effet un procédé de fabrication de compositions de polissage, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) on mélange simultanément, en continu, une solution de sel de cérium, une solution basique et une solution d'au moins un acide  
15 et/ ou un sel dont le ou les anions sont susceptibles de former des composés insolubles de terres rares, le nombre d'équivalents basiques mis en oeuvre étant supérieur ou égal au nombre d'équivalents cérium et le pH du milieu réactionnel étant supérieur à environ 6 ;

b) on filtre le précipité obtenu ;

20 c) on le sèche ;

d) on le calcine.

Le mélange des réactifs selon le procédé de la présente invention est instantané ; on obtient une concentration dans les diverses espèces présentes bien définie à chaque instant tout au long de  
25 la masse réactionnelle. Ceci permet d'obtenir des compositions homogènes, définies et de caractéristiques stables.

La température du milieu réactionnel doit être comprise, de préférence, entre environ 10 et 95°C et, plus particulièrement, entre 50 et 70°C.

30 Le temps de séjour du mélange dans le milieu réactionnel n'est pas un facteur critique selon l'invention et peut varier dans de larges limites ; généralement on mettra en oeuvre des temps de séjour compris entre environ 30 minutes et 2 heures.

La solution de sel de cérium mise en oeuvre selon le procédé  
35 de l'invention peut être toute solution aqueuse de sel de cérium à l'état céreux et/ou cérique soluble dans les conditions de l'invention et, notamment, une solution de chlorure céreux ou de nitrate de cérium à l'état céreux ou cérique, ou du mélange des deux.

La pureté du sel de cérium utilisé est indifférente ; toutefois,  
40 il peut être avantageux de mettre en oeuvre un sel de cérium présen-

tant un degré de pureté supérieur à 99 %.

5 La concentration de la solution de sel de cérium n'est pas un facteur critique, selon l'invention, elle peut varier dans de larges limites ; une concentration comprise entre 0,5 et 2 moles par litre est préférée.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, on  
10 introduit le cérium dans le milieu réactionnel à l'état céreux et on l'oxyde à l'état cérique en ajoutant en continu au mélange réactionnel soit isolément, soit en mélange avec une solution autre que celle contenant la base, un agent oxydant compatible avec ce milieu. Parmi les agents oxydants pouvant convenir, on peut citer  
15 notamment des solutions de perchlorate, de chlorate, d'hypochlorite, de persulfate, d'eau oxygénée ou l'air, l'oxygène, l'ozone. On peut également oxyder le cérium par voie électrochimique. On utilise de préférence l'eau oxygénée.

La proportion d'oxydant par rapport au sel céreux à oxyder  
20 peut varier dans de larges limites. Elle est en général supérieure à la stoechiométrie et correspond, de préférence, à un excès compris entre 10 et 40 %.

La solution basique mise en oeuvre selon le procédé de l'invention peut être notamment une solution aqueuse d'ammoniacale ou  
25 d'hydroxyde de sodium, de potasse ou de carbonate de sodium. Selon l'invention, on met en oeuvre de préférence une solution d'ammoniacale. La normalité de la solution basique mise en oeuvre n'est pas un facteur critique selon l'invention, elle peut varier dans de larges limites, elle sera toutefois avantageusement comprise entre  
30 1 et 5 N.

La proportion entre la solution basique et la solution de sel de cérium doit être telle que le nombre d'équivalents basiques introduits soit supérieur ou égal au nombre d'équivalents cérium introduits dans le même temps. Il peut être avantageux de mettre en  
35 oeuvre un excès supérieur à environ 5 % d'équivalents basiques par rapport aux équivalents cérium. Le pH du milieu réactionnel qui doit être alors supérieur à environ 6, ne doit toutefois pas dépasser environ 10. Il est avantageusement compris entre 7 et 9. Il peut être particulièrement avantageux de régler le pH dans ces  
40 limites à une valeur constante à  $\pm 0,1$  unité de pH.

La solution d'au moins un acide et/ou un sel dont le ou les  
5 anions sont susceptibles de former des composés insolubles de  
terres rares selon l'invention peut être notamment toute solution  
aqueuse d'acide et/ou de sel dont l'anion est choisi parmi le  
groupe constitué par au moins un des anions suivants : oxalate,  
fluorure, carbonate, borate, silicate, sulfate, phosphate. Le ou  
10 les sels mis en oeuvre sont ceux solubles dans l'eau et, de préfé-  
rence, les sels d'ammonium, de sodium, de potassium. Cette solution  
est introduite dans le milieu réactionnel isolément ou en mélange  
avec la solution basique.

Selon le procédé de l'invention, on utilise, de préférence des  
15 sels, en particulier, ceux dont l'anion est un fluorure, un sul-  
fate, un borate ou un phosphate .

La concentration de la solution d'acide et/ou de sel n'est pas  
un facteur critique selon l'invention et elle peut varier dans de  
larges limites ; elle est toutefois de préférence inférieure à 6  
20 moles par litre, et, plus particulièrement, comprise entre 2 et 4  
moles par litre.

Selon une variante du procédé selon l'invention, on peut en  
outre ajouter en continu au mélange réactionnel soit isolément,  
soit en mélange avec la solution de sel de cérium, une solution  
25 aqueuse de sel d'au moins une terre rare trivalente contenant  
éventuellement l'yttrium et soluble dans les conditions de l'in-  
vention. Parmi les sels convenant bien, on citera notamment les  
chlorures ou les nitrates de lanthane, praséodyme, néodyme, sama-  
rium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium,  
30 thulium, ytterbium, lutécium, d'yttrium. En particulier, on peut  
mettre en oeuvre une solution contenant le sel de cérium et des  
sels de terres rares et qui proviendrait directement ou indirecte-  
ment du traitement des minerais de terres rares.

La concentration de la solution de sel(s) de terre(s) rare(s)  
35 mise en oeuvre selon cette variante du procédé de l'invention n'est  
pas un facteur critique et elle peut varier dans de larges limi-  
tes ; elle est toutefois, de préférence, comprise entre 0,2 et 1  
mole par litre.

Dans le procédé de l'invention le nombre d'équivalents anio-  
40 niques mis en oeuvre est supérieur ou égal au nombre d'équivalents

cationiques mis en oeuvre ; il ne doit toutefois pas conduire à la  
5 formation de composés d'adsorption sur la composition obtenue par  
le mélange des réactifs.

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, la  
masse réactionnelle peut être mûrie pendant un certain temps à une  
température comprise entre environ 10 et 95°C et, de préférence,  
10 entre 50 et 80°C avant l'opération de filtration. Dans ce cas, le  
temps de mûrissement n'est pas un facteur critique selon l'inven-  
tion et peut varier dans de larges limites ; toutefois, un temps  
pouvant aller jusqu'à environ 2 heures est généralement satis-  
faisant.

15 Selon le procédé de l'invention, on filtre après réaction la  
masse réactionnelle qui se présente sous la forme d'une suspension.  
Cette opération de filtration est effectuée éventuellement en  
continu à une température comprise entre environ 10 et 90°C et, de  
préférence, entre 35 et 45°C.

20 Selon une variante du procédé de l'invention, le gâteau de  
filtration peut être ensuite lavé avec de l'eau ou une solution  
d'un sel d'ammonium. Après ce lavage, la teneur en eau du gâteau  
est comprise entre environ 20 et 80 % en poids et, généralement,  
entre 30 et 50 %.

25 Le produit obtenu après filtration et éventuellement lavage  
est ensuite séché éventuellement en continu. La température de  
séchage est comprise de préférence entre 100 et 600°C, le temps de  
séchage variant dans ces conditions de préférence entre 30 minutes  
et 2 heures.

30 Le produit sec est ensuite calciné éventuellement en continu à  
une température comprise entre environ 600 et 1200°C pendant un  
temps généralement compris entre environ 30 minutes et 10 heures.

Les opérations de séchage et de calcination peuvent être  
effectuées dans deux appareils distincts ou s'enchaîner dans un  
35 seul appareil.

Les compositions obtenues selon le procédé de l'invention sont  
applicables au polissage du verre ou des matières du même genre,  
après éventuellement un broyage et une sélection granulométrique  
selon les techniques bien connues de l'homme de l'art.

40 Les compositions de l'invention s'avèrent présenter de nom-

breux avantages par rapport aux produits connus. C'est ainsi  
5 qu'outre les qualités d'homogénéité, de reproductibilité des caractéristiques et de définition des produits améliorés ; les compositions selon l'invention présentent un aspect amélioré : finesse, granulométrie, couleur ; elles présentent également des propriétés améliorées : densité, tenue en suspension, et des performances  
10 améliorées : efficacité polissante, rapidité de polissage, faible taux de rebut des pièces polies, etc...

Ces avantages apparaîtront notamment à la lecture des exemples qui vont suivre et qui illustrent le procédé de l'invention sans en limiter la portée.

15 Dans ces exemples, les produits ont été préparés dans l'appareillage comprenant les éléments suivants :

- un réacteur agité et thermostaté de 1,2 l ;
- une unité de régulation de pH placée à la sortie du réacteur mesurant le pH dans le réacteur et agissant sur le débit de solution aqueuse basique ;  
20
- un "murisseur" agité et thermostaté de 1,2 l ;
- une batterie de filtres type Buchner ;
- un four rotatif de séchage, calcination.

Les caractéristiques des produits ont été déterminées par les  
25 méthodes suivantes :

1. Granulométrie : Tamisage sur tamis métallique sous courant d'eau, la poudre ayant été préalablement délitée deux fois cinq minutes aux ultra-sons, en suspension aqueuse.

2. Densité apparente tassée.

30 Méthode normalisée DIN 53.194.

3. Tenue en suspension :

Une suspension à 50 g/l est mise à décanter dans une éprouvette de 250 ml (diamètre 38 mm) dans laquelle plonge une densimètre. On mesure au cours du temps, la densité de la suspension au  
35 niveau du bulbe pendant que la poudre décante. Le T50 est le temps au bout duquel la valeur mesurée est la moyenne entre la densité initiale et la densité finale de la liqueur claire.

4. Efficacités polissantes :

Machine de contrôle, norme DIN 58 750.

40 Verre Crown blanc.

0031749

polissoir : rilsan Hyprez "Lan-Plan" -  $\varnothing$  = 94 mm

Pression : 665 g/cm<sup>3</sup>

5 Vitesse de rotation du polissoir : 100 t/mm

Concentration de la suspension : 125 g/l

Température " " " : 25°C

#### 5. Structure cristalline :

Méthode de Debye et Scherrer en transmission ; rayonnement  
10 monochromatique du molybdène.

#### Exemple 1 :

- a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- une solution aqueuse contenant 1 mole/litre de nitrate cérique ;
  - 15 - une solution d'ammoniaque 2 N renfermant en outre 0,05 mole de sulfate d'ammonium par litre et 0,05 mole de fluorure d'ammonium par litre.

Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation de pH est réglée sur  $\text{pH} = 8,9 \pm 0,1$ .

20 Le réacteur fonctionne à 25°C et le mûrisseur à 75°C, le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.

c) on le sèche.

d) puis on le calcine 3 heures à 840°C.

25 Après broyage et sélection, on obtient une composition de polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- granulométrie : refus au tamis de 15  $\mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
- couleur : blanc ivoire ;
- Densité apparente tassé : 1,8 ;
- 30 - Tenue en suspension  $T_{50} = 1,4 \text{ mn}$  ;
- Efficacité polissante : 27 mg/dm<sup>2</sup>/mn ;
- Structure : cubique F dominante.

#### Exemple 2 :

- a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- 35 - une solution aqueuse contenant 1 mole de nitrate cérique par litre
  - et 0,6 mole d'acide nitrique libre par litre ;
  - une solution d'ammoniaque 3 N renfermant en outre 0,10 mole de fluorure d'ammonium par litre et 0,05 mole de sulfate d'ammonium
  - 40 par litre.



Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation  
5 de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$ .

Le réacteur fonctionne à  $50^\circ\text{C}$  et le mûrisseur à  $80^\circ\text{C}$ , le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.  
c) on le sèche.

10 d) puis on le calcine 1 heure à  $1000^\circ\text{C}$ .

Après broyage et sélection, on obtient une composition de polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- granulométrie : refus au tamis de  $15 \mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
- couleur : blanc ivoire ;
- 15 - Densité apparente tassé : 1,8 ;
- Tenue en suspension  $T_{50} = 1,5 \text{ mn}$  ;
- Efficacité polissante :  $25 \text{ mg/dm}^2/\text{mn}$  ;
- Structure : cubique F dominante.

Exemple 3 :

- 20 a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- une solution aqueuse contenant 1 mole de nitrate de cérium par litre ;
  - une solution d'eau oxygénée 6 N ;
  - une solution d'ammoniaque 5 N ;
  - 25 - une solution aqueuse contenant 1 mole de fluorure d'ammonium par litre et 0,08 mole de phosphate trisodique par litre ;
  - une solution aqueuse contenant 1 mole de nitrate de néodyme par litre.

Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation  
30 de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$  et que le débit de la solution de nitrate de néodyme est 34 % du débit de la solution de nitrate de cérium.

Le réacteur fonctionne à  $50^\circ\text{C}$  et le mûrisseur à  $80^\circ\text{C}$ , le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

- 35 b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.  
c) on le sèche.  
d) puis on le calcine 1 heure à  $850^\circ\text{C}$ .

Après broyage et sélection, on obtient une composition de polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 40 - granulométrie : refus au tamis de  $15 \mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;

- couleur : crème ;
- 5 - Densité apparente tassé : 1,7 ;
- Tenue en suspension  $T_{50} = 2,7$  mn ;
- Efficacité polissante : 25 mg/dm<sup>2</sup>/mn ;
- Structure : cristallites de structure cubique F, liées par une phase de structure type monazite.

10 Exemple 4 :

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 3 en faisant uniquement varier la durée et la température de calcination.

- 15 Dans le cas où l'on calcine 30 minutes à 850°C, la composition de polissage présente les caractéristiques suivantes :

- couleur : crème ;
- Densité apparente tassé : 1,5 ;
- Tenue en suspension  $T_{50} = 2,7$  mn ;
- Efficacité polissante : 25 mg/dm<sup>2</sup>/mn ;

20 Exemple 5 :

- a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- une solution aqueuse contenant 0,45 mole de nitrate de cérium par litre et 0,55 mole de nitrate de néodyme par litre et 0,28 mole d'eau oxygénée par litre ;
  - 25 - une solution aqueuse contenant 1,33 mole d'ammoniaque, 0,34 mole de fluorure d'ammonium par litre et 0,25 mole de phosphate tri-sodique par litre.

Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

- 30 Le réacteur fonctionne à 50°C et le mûrisseur à 75°C, le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

- b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.  
c) on le sèche.

- d) puis on le calcine 1 heure à 800°C.

- 35 On obtient une composition de polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- couleur : rose ;
- Densité apparente tassé : 1,55 ;
- Tenue en suspension  $T_{50} = 3,7$  mn ;
- 40 - Efficacité polissante : 23 mg/dm<sup>2</sup>/mn ;

- Structure : cristallites de structure cubique F, liées par une phase de structure type monazite. Phase amorphe intermédiaire visible.

Exemple 6 :

- a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- une solution aqueuse contenant 0,35 mole de chlorure de cérium par litre , 0,24 mole d'eau oxygénée par litre, et 0,45 mole de nitrate de lanthane par litre et 0,20 mole de chlorure de néodyme par litre ;
  - une solution aqueuse contenant 1,12 mole d'ammoniaque par litre, 0,29 mole de fluorure d'ammonium par litre et 0,21 mole de phosphate d'ammonium par litre.

Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7,7 \pm 0,1$ .

Le réacteur fonctionne à 50°C et le mûrisseur à 75°C, le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

- b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.  
c) on le sèche.  
d) puis on le calcine 2 heures à 950°C.

On obtient une composition de polissage ayant les caractéristiques suivantes :

- couleur : rose pâle ;
- Densité apparente tassé : 1,35 ;
- Efficacité polissante : 23 mg/dm<sup>2</sup>/mn ;

Exemple 7 :

- a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- une solution aqueuse contenant 0,75 mole de nitrate de cérium par litre , 0,41 mole d'eau oxygénée par litre, et 0,25 mole de nitrate de néodyme par litre ;
  - une solution aqueuse contenant 2,3 mole d'ammoniaque par litre, 0,5 mole de fluoborate d'ammonium par litre.

Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

Le réacteur fonctionne à 50°C et le mûrisseur à 75°C, le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

- b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.  
c) on le sèche.  
d) puis on le calcine 2 heures à 950°C.

- Après broyage et sélection, on obtient une composition de
- 5 polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :
- granulométrie : refus au tamis de 15  $\mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
  - couleur : chamois ;
  - Densité apparente tassé : 1,8 ;
  - Tenue en suspension  $T_{50}$  : 2 mn ;
  - 10 - Efficacité polissante : 24  $\text{mg/dm}^2/\text{mn}$  ;
  - Structure : cristallites de structure cubique F, liées par une phase amorphe.

Exemple 8 :

- a) On introduit simultanément en continu dans le réacteur :
- 15 - une solution aqueuse contenant 0,5 mole de chlorure de cérium par litre , 0,28 mole d'eau oxygénée par litre, 0,25 mole de chlorure de lanthane par litre, 0,20 mole de chlorure de néodyme par litre et 0,05 mole de chlorure de praséodyme par litre ;
- une solution aqueuse contenant 0,72 mole de fluorure d'ammonium
- 20 par litre et 0,53 mole de phosphate d'ammonium par litre ;
- une solution d'ammoniaque 2,5 N.

Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

- Le réacteur fonctionne à 50°C et le mûrisseur à 75°C, le
- 25 temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave à l'eau.

c) on le sèche.

d) puis on le calcine 1 heure à 900°C.

- Après broyage et sélection, on obtient une composition de
- 30 polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :
- granulométrie : refus au tamis de 15  $\mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
  - couleur : rosée ;
  - Densité apparente tassé : 1,55 ;
  - Tenue en suspension  $T_{50}$  : 2,7 mn ;
  - 35 - Efficacité polissante : 23  $\text{mg/dm}^2/\text{mn}$  ;
  - Structure : cristallites de structure cubique F, liées par une phase de structure type monazite.

Exemple 9 :

- On opère dans les mêmes conditions que celles décrites à
- 40 l'exemple 8 avec pour seule différence de régler l'unité de régula-

0031749

tion du pH sur différentes valeurs :

5 1) pH réglé sur  $6,5 \pm 0,1$  :

Les caractéristiques de la composition de polissage obtenue sont les suivantes :

- granulométrie : refus au tamis de  $15 \mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
  - couleur : rosée ;
  - 10 - Densité apparente tassé : 1,3 ;
  - Efficacité polissante :  $25 \text{ mg/dm}^2/\text{mn}$  ;
  - Structure : identique à celle du composé obtenu à l'exemple 8.
- 2) pH réglé sur  $7,8 \pm 0,1$  :

15 Les caractéristiques de la composition de polissage obtenue sont les suivantes :

- granulométrie : refus au tamis de  $15 \mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
  - couleur : rosée ;
  - Densité apparente tassé : 1,35 ;
  - Efficacité polissante :  $25 \text{ mg/dm}^2/\text{mn}$  ;
  - 20 - Structure : identique à celle du composé obtenu à l'exemple 8.
- 3) pH réglé sur  $5,6 \pm 0,1$  :

Les caractéristiques de la composition de polissage obtenue sont les suivantes :

- granulométrie : refus au tamis de  $15 \mu\text{m}$  inférieur à 0,1 % ;
- 25 - couleur : rosée ;
- Densité apparente tassé : 1,7 ;
- Efficacité polissante :  $20 \text{ mg/dm}^2/\text{mn}$  ;
- Structure : identique à celle du composé obtenu à l'exemple 8, mais avec une phase monazite moins abondante.

30 Exemple 10 :

On introduit simultanément en continu dans la réacteur :

- une solution aqueuse contenant 1,4 mole de chlorure de cérium par litre ;
- une solution d'eau oxygénée 6 N ;
- 35 - une solution aqueuse contenant 0,6 mole de chlorure de lanthane par litre ;
- une solution aqueuse contenant 2,15 mole de fluorure d'ammonium par litre et 0,35 mole de phosphate d'ammonium par litre ;
- une solution d'ammoniaque 2,4 N.

40 Le débit de ces solutions est tel que l'unité de régulation de pH est réglée sur  $\text{pH} = 7,7 \pm 0,1$ .

Le réacteur fonctionne à 50°C et le mûrisseur à 75°C, le temps de séjour dans chaque appareil est de 1 heure.

- 5      b) On filtre le précipité obtenu, puis on le lave.  
c) on le sèche.  
d) puis on le calcine 1 heure à 975°C.

Après broyage et sélection, on obtient une composition de polissage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 10 - granulométrie : refus au tamis de 15  $\mu$ m inférieur à 0,1 % ;  
- couleur : crème clair ;  
- Densité apparente tassé : 1,7 ;  
- Efficacité polissante : 27 mg/dm<sup>2</sup>/mn ;  
- Structure : analogue à celle du produit obtenu à l'exemple 3.

REVENDICATIONS

5 1. Procédé de fabrication de compositions de polissage, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- a) on mélange simultanément, en continu, une solution de sel de cérium, une solution basique et une solution d'au moins un acide et/ou un sel dont le ou les anions sont susceptibles de former des  
10 composés insolubles de terres rares, le nombre d'équivalents basiques mis en oeuvre étant supérieur ou égal au nombre d'équivalents cérium et le pH du milieu réactionnel étant supérieur à environ 6 ;  
b) on filtre le précipité obtenu ;  
c) on le sèche ;  
15 d) on le calcine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel est comprise entre environ 10 et 95°C et plus particulièrement entre 50 et 70°C.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le  
20 temps de séjour du mélange dans le milieu réactionnel est compris entre environ 30 minutes et 2 heures.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de sel de cérium est choisie parmi au moins une des solutions suivantes : chlorure céreux, nitrate céreux, nitrate cérique.

25 5. Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que la concentration de la solution de sel de cérium est comprise entre 0,5 et 2 moles par litre.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit le cérium dans le milieu réactionnel à l'état céreux et on l'oxyde à l'état cérique en ajoutant en continu au milieu  
30 réactionnel, soit isolément, soit en mélange avec une autre solution, un agent oxydant.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le groupe comportant des solutions  
35 de perchlorate, chlorate, d'hypochlorite, de persulfate, d'eau oxygénée ou l'air, l'oxygène, l'ozone, ou l'oxydation électrochimique.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la proportion d'agent oxydant par rapport au sel céreux est en excès  
40 d'environ 10 à 40 % par rapport à la stoechiométrie.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la  
5 solution basique est choisie parmi les solutions suivantes : ammoniacque, hydroxyde de sodium, potasse, carbonate de sodium.

10. Procédé selon la revendication 1 ou 9, caractérisé en ce que la normalité de la solution basique est comprise entre 1 et 5 N.

10 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un excès supérieur à environ 5 % d'équivalents basiques par rapport aux équivalents cérium.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pH du milieu réactionnel est compris entre 6 et 10 et, de préférence,  
15 entre 7 et 9.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le pH du milieu réactionnel est réglé dans ces limites à une valeur constante à  $\pm 0,1$  unité de pH.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la  
20 solution d'au moins un acide et/ou sel dont le ou les anions sont susceptibles de former des composés insolubles de terres rares est choisie parmi les solutions aqueuses dont l'anion est choisi parmi le groupe constitué par au moins un des anions suivants : oxalate, fluorure, carbonate, borate, silicate, sulfate, phosphate.

25 15. Procédé selon la revendication 1 ou 14, caractérisé en ce que le ou les sels mis en oeuvre sont choisis parmi le groupe comportant les sels d'ammonium, de sodium, de potassium.

16. Procédé selon la revendication 1, 14 ou 15, caractérisé en ce que la concentration de la solution d'acide et/ou de sel est  
30 inférieure à 6 moles par litre et, plus particulièrement, comprise entre 2 et 4 moles par litre.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on apporte en outre au milieu réactionnel en continu, soit isolément, soit en mélange avec une autre solution, une solution  
35 aqueuse de sel d'au moins une terre rare trivalente.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la solution aqueuse de sel d'au moins une terre rare trivalente est choisie parmi le groupe comprenant les chlorures ou les nitrates de lanthane, néodyme, praséodyme, samarium, europium, gadolinium,  
40 terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium, yttrium.



19. Procédé selon la revendication 17 ou 18 , caractérisé en ce  
5 que la concentration de la solution aqueuse de sel de terre rare trivalente est comprise entre 0,2 et 1 mole par litre.

20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
l'on opère le mûrissement de la masse réactionnelle avant l'étape  
de filtration à une température comprise entre 10 et 95°C, et, de  
10 préférence entre 50 et 80°C, pendant un temps pouvant aller jusqu'à  
environ 2 heures.

21. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
l'étape de filtration est opérée, éventuellement en continu, à une  
température comprise entre environ 10 et 90°C et, de préférence,  
15 entre 35 et 45°C.

22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'après  
l'étape de filtration, on effectue un lavage du gâteau avec de  
l'eau ou une solution d'un sel d'ammonium, la teneur en eau du  
gâteau est comprise après ce lavage entre environ 20 et 80 % en  
20 poids et plus particulièrement entre 30 et 50 %.

23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
l'étape de séchage est effectuée, éventuellement en continu, à une  
température comprise entre environ 100 et 600°C pendant une durée  
d'environ 30 minutes à 2 heures.

24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
25 l'étape de calcination est effectuée, éventuellement en continu, à  
une température comprise entre environ 600 et 1200°C pendant une  
durée d'environ 30 minutes à 10 heures.

25. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
30 l'on opère en outre après l'étape de calcination un broyage et une  
sélection granulométrique.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 031 749  
A3

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80401773.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 K 3/14  
C 01 F 17/00

(22) Date de dépôt: 10.12.80

(30) Priorité: 27.12.79 FR 7931742

(43) Date de publication de la demande:  
08.07.81 Bulletin 81:27

(68) Date de publication différée du rapport de  
recherche: 22.07.81

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: RHONE-POULENC INDUSTRIES  
22, avenue Montaigne  
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: Khaladji, Jean  
86, rue Vieille du Temple  
F-75003 Paris(FR)

(72) Inventeur: Peltier, Marcel  
273, avenue Carnot  
F-17000 La Rochelle(FR)

(74) Mandataire: Savina, Jacques et al,  
RHONE POULENC Service Brevets Chimie et Polymères  
B.P. 753  
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

(54) Procédé de fabrication de compositions de polissage.

(57) On mélange simultanément, en continu, une solution de sel de cérium, une solution basique et une solution d'au moins un acide et/ou un sel dont le ou les anions sont susceptibles de former des composés insolubles de terres rares, le nombre d'équivalents basiques mis en oeuvre étant supérieur ou égal au nombre d'équivalents cérium et le pH du milieu réactionnel étant supérieur à environ 6 ;

- b) on filtre le précipité obtenu ;
- c) on le sèche ;
- d) on le calcine.

Les compositions de polissage obtenues sont utilisables pour polir le verre ou les matières du même genre.

EP 0 031 749 A3



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0031749

Numéro de la demande

EP 80 40 1773

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |  |  | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int. Cl.)  |
|--|--|--|---|
| Categorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  | Revendication concernée  |   |
|  | <p><u>US - A - 3 262 766</u> (F.C. NONA-MAKER)</p> <p>* colonne 1, ligne 39 - colonne 2, ligne 1; colonne 2, lignes 23-28; exemple VI *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 768 989</u> (N.J. GOET-ZINGER et al.)</p> <p>* exemple 1 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 145 820</u> (TYPPI OY AG)</p> <p>* page 2, dernier alinéa; page 3, exemple 1 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 2 416 867</u> (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY)</p> <p>* page 7, exemple 1 *</p> <p>--</p> | <p>1-4, 9, 12, 14, 17, 18, 22, 24</p> <p>1-3, 9, 10, 14-18, 20, 22-24</p> <p>1-2, 4, 9, 14, 21, 22, 24</p> <p>6, 7</p> | <p>C 09 K 3/14<br/>C 01 F 17/00</p>   |
|  |  |  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.)   |
|  |  |  | <p>C 09 K 3/14<br/>C 01 F 17/00</p>   |
| P  | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 4, 24 juillet 1980, page 266, colonne 2, abrégé 30807f COLUMBUS, Ohio (US)</p> <p>&amp; SU - A - 715 473 (STATE SCIENTIFIC-RESEARCH AND DESIGN INSTITUTE OF THE RARE METALS IND.) (15 février 1980)</p> <p>* abrégé en entier *</p> <p>--</p>  | <p>1, 4, 9, 14, 15</p>   | CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |
| A  | <p><u>FR - A - 1 263 505</u> (AMERICAN POTASH &amp; CHEMICAL CORP.)</p> <p>-----</p>   |  | <p>X: particulièrement pertinent<br/>A: arrière-plan technologique<br/>O: divulgation non-écrite<br/>P: document intercalaire<br/>T: théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E: demande faisant interférence<br/>D: document cité dans la demande<br/>L: document cité pour d'autres raisons</p> |
| <p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p> |  |  | <p>&amp;: membre de la même famille, document correspondant</p>   |
| Lieu de la recherche   |  | Date d'achèvement de la recherche  | Examineur   |
| La Haye  |  | 07-04-1981   | SCHUERMANS  |